

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-511573

(43) 公表日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 63/60	N P S	8933-4 J	C 0 8 G 63/60 N P S
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00
C 0 8 L 67/00	K J Q	8933-4 J	C 0 8 L 67/00 K J Q
C 0 9 K 19/38		9279-4 H	C 0 9 K 19/38

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平7-501824
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)5月25日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)12月8日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 5 7 1 4
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 9 3 6 6
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)12月22日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 0 7 2 , 9 7 6
 (32) 優先日 1993年6月10日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
 D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
 C , N L , P T , S E) , C A , J P

(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
 ミントン・マーケットストリート1007
 (72) 発明者 ワツゴナー, マリオン・グレン
 アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケ
 シン・アールデイ3・セイジウエイロード
 36
 (72) 発明者 サミュエルズ, マイケル・ロバート
 アメリカ合衆国デラウェア州19808-2708
 ウイルミントン・ニューケントロード5116
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 改善された耐熱性液晶ポリマー

(57) 【要約】

ヒドロキノン、4, 4'-ビフェノール、テレフタル酸、4-ヒドロキシ安息香酸、並びに4, 4'-二安息香酸及び2, 6-ナフタレンジカルボン酸の片方又は両方から誘導された選ばれた比の繰り返し単位を含むポリエステル液晶ポリマーの耐熱性は、15~3, 000 p p mのアルカリ金属又は50~3, 000 p p mのマグネシウム若しくはカルシウムのそれへの添加によって改善される。

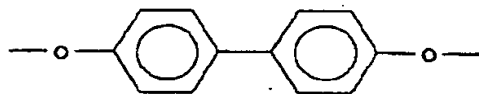
【特許請求の範囲】

1. (a) 約15～約3,000ppmのアルカリ金属又は約50～約300
0ppmのマグネシウム若しくはカルシウム、並びに

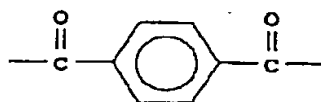
(b) 式



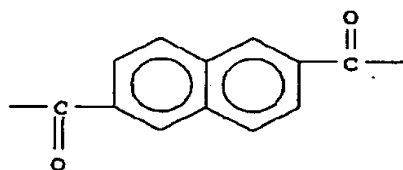
(I),



(II),

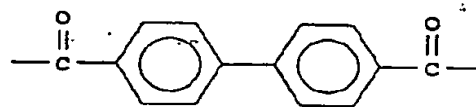


(III),



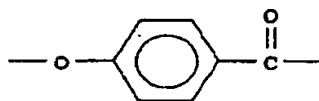
(IVa)

及び



(IVb),

並びに



(V)

の繰り返し単位から本質的に成り、

[ここで、

(I) : (II) のモル比は65 : 35～40 : 60であり、

(I I I) : (I V a + I V b) のモル比は 8 5 : 1 5 ~ 5 0 : 5 0 であり、
(I) 及び (I I) の合計対 (I I I) 及び (I V) の合計のモル比は実質的に 1 : 1 であり、そして

1 0 0 モルの (I) + (I I) あたり 1 0 0 ~ 6 0 0 モルの (V) が存在する
]

の液晶ポリマー

を含んで成る組成物。

2. 繰り返し単位 (I V b) が存在しない、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3. (I) : (I I) のモル比が 6 0 : 4 0 ~ 4 0 : 6 0 であり、(I I I) : (I V a) のモル比が 8 5 : 1 5 ~ 6 0 : 4 0 であり、そして 1 0 0 モルの (I) + (I I) に対して 2 0 0 ~ 4 5 0 モルの (V) が存在する、請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

4. (I V b) 対 (I V a) のモル比が 0 ~ 約 2 である、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

5. 約 1 0 0 p p m ~ 約 2 0 0 0 p p m の前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが存在する、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

6. 前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが、硫酸塩、重硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物及びカルボン酸塩から選ばれた塩の形で添加される、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

7. 前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが、前記液晶ポリマーの重合の前に又は間に添加される、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

8. 前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム及びカリウム金属から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

改善された耐熱性液晶ポリマー

背景

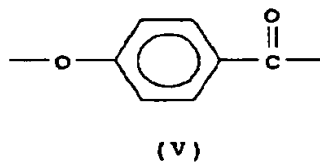
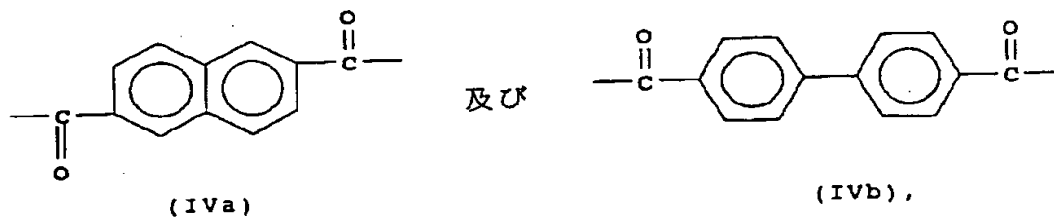
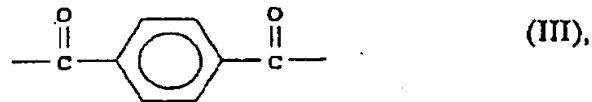
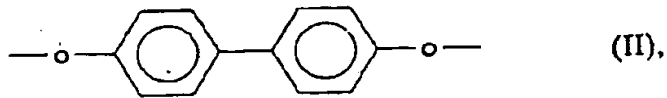
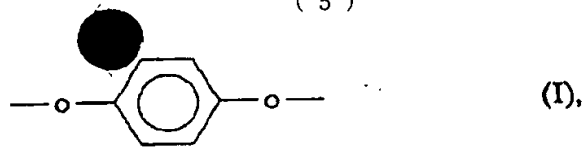
本発明は、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを含むある種の液晶ポリマー（ＬＣＰ）に関する。これらのＬＣＰは、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを欠く同じＬＣＰと比較して、加熱撓み温度によって判断して上昇する使用温度を有する。ＬＣＰは、それらが高温例えば２６０℃で使用することができるので、それらの用途の幾つかにおいて有用であることは良く知られている。ある種のＬＣＰがアルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを含む時には、それらの融点及びそれらの溶融熱が上昇し、一方加熱撓み温度（ＨＤＴ）によって判断されるそれらの使用温度も、それらにガラス繊維を充填する時には、また上昇することが発見された。より高い使用温度を有するＬＣＰは、アルカリ金属、カルシウム、又はマグネシウムを含まないＬＣＰによってもたらされるであろうよりも高い使用温度が望まれる場合には、成形品、例えば電気コネクタ、機械部品などにおいて特に有用である。

発明の要約

本発明は、

(a) 約 15 ～ 約 3, 000 p p m (百万部あたりの部) のアルカリ金属又は約 50 ～ 約 3000 p p m のマグネシウム若しくはカルシウム、並びに

(b) 式



の繰り返し単位から本質的に成り、

[ここで、

(I) : (II) のモル比は 65 : 35 ~ 40 : 60 であり、

(III) : (IVa + IVb) のモル比は 85 : 15 ~ 50 : 50 であり、

(I) 及び (II) の合計対 (III) 及び (V) の合計のモル比は実質的に 1 : 1 であり、そして

100モルの (I) + (II) あたり 100 ~ 600モルの (V) が存在する
]

の液晶ポリマー

を含んで成る組成物に関する。

発明の詳細な説明

本発明は、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを含むある種の LCP から成る組成物に関する。これらの組成物においては、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムなしの同じ組成物と比較して、LCP の融点は通常は約 5 ~ 10 °C だけ上昇し、そして 30 % のガラス繊維が充填された LCP 組成物の加熱撓み温度は典型的には約 10 ~ 30 °C だけ上昇する。結果として、本明細書中で述べる LCP 組成物は、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムなしの同じ LCP 組成物よりも、加熱撓み温度によって測定して高い使用温度を有する。

アルカリ金属は、カルシウム及びマグネシウムよりも好ましい。本明細書中で使用する時には、アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム及びルビジウム金属から成る群から選ばれる。好ましいアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム及びカリウム金属から選ばれる。カリウム金属が殊に好ましいアルカリ金属である。

アルカリ金属、カルシウム、及びマグネシウムは、塩の形で LCP に添加されそして LCP 中に存在する。金属それ自体はそのカチオンの形にある。

本明細書中で述べる LCP の殆どは、1992 年 5 月 4 日に提出された米国特許第 5, 110, 896 号及び米国特許出願第 07 / 878, 150 号中で既に開示された。なお、これらは両方とも引用によって本

明細書中に組み込まれる。本発明の LCP においては、繰返し単位 (I) はヒドロキノンから誘導され、(II) は 4, 4' - ビフェノールから誘導され、(III) はテレフタル酸から誘導され、(IV a) は 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から誘導され、(IV b) は 4, 4' - 二安息香酸 (b i b e n z o i c a c i d) から誘導され、そして (V) は 4 - ヒドロキシ安息香酸から誘導される。本明細書中においては、(IV) のモルの数を与える時には、それは (IV a) 及び (IV b) のモルの合計数である。

(IV a) 対 (IV b) のどんなモル比でも使用することができるが、好ましい組成物においては、(IV a) 対 (IV b) $[(IV b) / (IV a)]$ のモル数の比は 0 ~ 約 2 である。好ましい組成物においては、(I) : (II) のモ

ル比は60:40~40:60であり、そして(III):(IV)のモル比は85:15~60:40である。(IVb)が存在しない時には、100モルの(I)+(II)あたり200~600モルの(V)、更に好ましくは約200~450が存在することが好ましい。(IVb)が存在する時には、100モルの(I)+(II)あたり100~400モルの(V)、更に好ましくは約200~350が存在することが好ましい。

本発明のLCPは当該技術において知られた任意の方法によって作ることができるが、すべての出発物質のヒドロキシル基をエステル基、特にアセテートに転換させ、そして次にこれらのエステルを出発物質中のカルボキシル基と縮合させてポリマーを生成させることによってそれらを作るならば、それが好ましい。すべての出発物質を合わせ、カルボン酸無水物(殊に無水酢酸)と反応させて存在するヒドロキシル基をエス

テル化し、そして次に縮合させてLCPを生成させるならば、それが殊に好ましい。

アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウム(すべて塩の形である)は、妥当に均一な混合物をもたらす任意の方法によってLCPに添加することができる。即ち、金属カチオン(塩)は、LCP中に非常に良く分散されなければならない。一つの好ましい方法においては、溶融されたLCPを、ミキサー例えば2軸スクリュウ押出機を使用することによって塩と混合することができる。既に生成されたLCPに塩を添加する場合には、少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%以上のポリマー末端基がカルボキシルであるならば、それが好ましい。塩はまた、重合の前に又は間に、殊に重合を開始する前に重合成分に添加することができる(実施例1~11参照)。重合の前に又は間に添加する場合には、モノマー中のヒドロキシル基とモノマー中のカルボキシル基のエステルを縮合させることによって重合を行うことが好ましい。もう一つの方法においては、アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウム(塩)は、一種以上の出発物質中の“不純物”として存在することができる。この場合には、最後のLCPは、なお、必要とされる最小量のアルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを含まなけ

ればならない。

L C P 中に存在するアルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウム（塩）に加えて、本発明の組成物はまた他の物質を含むことができ、それらは充填剤（例えばタルク、粘土、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維）、着色剤、酸化防止剤を含むがこれらに限定されない。殊に好ましい充填剤は、繊維、例えばガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維である。ガラス繊維が最も好ましい。これらの物質（充填剤として

の）中にはまた、米国特許第4, 943, 606号におけるように、アルカリ金属、マグネシウム及びカルシウム塩が含まれている。L C P 中に存在するアルカリ金属、カルシウム又はマグネシウムの総量が3, 000 p p mを越える可能性があるが、3, 000 p p mよりも多くては、融点及びH D Tに対する効果は、約3, 000 p p mでの効果と比較して無視できると信じられる。それ故、3, 000 p p mよりも多いアルカリ金属、マグネシウム、及びカルシウムの量は、本発明においては“充填剤”と考えられる。

アルカリ金属、マグネシウム、又はカルシウムを含む充填剤を添加する場合には、このような金属イオンがポリマーから浸出するか又はポリマーと反応するかしなければ、このような金属（カチオン）はポリマー中の金属イオンの合計中には含めない。例えば、ガラス繊維中にはナトリウムが存在する可能性がある。このようなナトリウムが繊維から浸出することができない場合には、それは、本発明において使用される金属カチオン中には含めない。しかしながら、本発明において既に説明した最小レベルに到達するのに十分なナトリウムがポリマー中に浸出する場合には、それは本発明内に含める。

上で述べたように、アルカリ金属、マグネシウム、及びカルシウムは、塩の形でL C P に添加する。L C P に元々添加する塩の中のアニオンは重要ではない。有用な塩は、重硫酸塩、硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、及びカルボン酸塩を含むがこれらに限定されない。好ましい塩は、重硫酸塩、硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩及びカルボン酸塩である。好ましいカルボン酸塩は、2～6個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸の塩、及びポリマーの繰り返し単位が

それから誘導される

カルボン酸の任意のもののカルボン酸塩である。殊に好ましいカルボン酸塩は、酢酸塩及び4-ヒドロキシ安息香酸塩である。

好ましい組成物においては、重量で約100ppm(百万分の一)～約2000ppmのアルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムがLCP組成物中に存在する。組成物中に存在する金属の量は、種々の分析技術によって測定することができる。本明細書中の実施例において使用された分析は、以下に述べるように、高周波誘導結合プラズマ原子吸光によって実施された。

実施例

以下の実施例においては、融点は、25℃/分の加熱速度を使用することによって変更された、ASTM D3418-82を使用して測定した。融点は、ガラス繊維を含まないLCPに関して測定した。報告する融点は第一加熱からである。HDTは、30重量%のガラス繊維を含むLCPに関して、1.82MPaの力を使用して、ASTM D648によって測定した。金属含量は、高周波誘導結合プラズマ原子吸光によって測定した。この分析は、約10gのLCPサンプルを大きな白金の皿の中に秤量し、そしてマッフル炉中で550℃でゆっくりと灰にすることによって行った。室温に冷却した後で、残渣を水で湿らせた。次に、2mlの濃HCl及び15～20滴の濃H₂SO₄を添加した。透明な溶液が得られるまで、皿を熱いプレートの上で暖めた。溶液を冷却し、そして次にメスフラスコ中で25mlに希釈した。次に、対象とする元素のために適切な波長で高周波誘導結合プラズマ原子吸光によってサンプルを分析した。

比較例A & B 及び実施例1～15

比較例A & B 及び実施例1～15においては、二つのLCPを使用した。組成物Aは、それぞれ50/50/70/30/320(モル部)のヒドロキノン/4,4'-ビフェノール/テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/4-ヒドロキシ安息香酸であった。組成物Bは、それぞれ50/50/85/15/320(モル部)のヒドロキノン/4,4'-ビフェノール/テレフタル酸/

2, 6-ナフタレンジカルボン酸/4-ヒドロキシ安息香酸であった。

以下の表 1 は、重合の開始時に各々の組成物に添加された塩、並びに作られたままのポリマーの融点、及び 30 % のガラスが充填された LCP の HDT を表示する。表 2 は、高周波誘導結合プラズマ原子吸光によって測定された 3 つの実施例の金属含量を表示する。比較例 B の金属含量もまた測定した。比較例 B のポリマーは、10 ppm 未満のアルカリ金属、25 ppm のカルシウム、及び 8 ppm のマグネシウムを含んでいた。

組成物 A 及び B は以下に述べるようにして製造した。以下の表 1 中には X 1 ~ X 8 の値が報告されている。窒素雰囲気中で、反応物を、Vigreux カラム、コンデンサー及び攪拌機 (X 1 RPM に設定された攪拌速度) を備えた反応容器中に仕込んだ。生成した反応混合物を加熱還流した。還流は約 150 °C のポット温度で始まった。反応混合物を一定温度で X 2 分間還流した。次の X 3 分の間に、ポット温度をゆっくりと X 4 °C に上げ、その時間の間に酢酸副生成物を除去した。次に圧力を次の X 5 分にわたって約 133 Pa (絶対) に減らし、その間に攪拌機速度を X 6 RPM に減らしそしてポット温度を約 X 7 °C に上げた。重合は、成分の仕込み後約 X 8 時間で終結した。ポリマーをすくい道具に

よって反応容器から取り出しそして急速に室温に冷却した。

特記しない限り、実施例 1 ~ 15 の LCP 組成物は、上で述べたようにして製造した。実施例 1 ~ 15 に添加された塩は、以下の表 1 中に与えられている。

表 1

実施例	組成物	添加された塩 ^a	ppm ^b LCP中の金属	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	融点 °C	HDT °C
A	A	なし	---	50	60	210	350	90	30	370	6.8	332.7	238
B	B	なし	---	50	60	210	350	90	30	370	6.2	352.7	270
1	A	K ₂ SO ₄	650	50	60	210	350	90	30	370	6.4	342.6	269
2	A	KOH	326	50	60	210	350	90	30	370	6.5	339.0	264
3	A	K ₂ CO ₃	326	50	60	225	350	90	30	370	6.6	344.5	273
4	A	Na ₂ CO ₃	326	50	60	210	350	90	30	370	6.6	340.0	260
5	A	MgCO ₃	323	50	60	210	350	90	30	370	6.5	340.0	259
6	A	CaCO ₃	326	50	60	205	350	90	30	370	6.6	337.2	256
7	A	Li ₂ CO ₃	282	50	60	215	350	90	30	370	6.4	344.7	262
8	A	KI	325	50	60	220	355	90	30	370	6.6	339.0	265
9	A	KOAc	234	125	60	60	360	120	20	370	6.0	340.3	269
10	A	KHBA	32	125	40	120	350	120	20	370	5.0	342.2	269
11	A	KHBA	26	125	40	120	370	105	20	370	5.0	342.3	267
12	A	c	-1300	125	60	70	320	115	20	370	4.75	348.3	270 ^d
13	A	c	-1300	125	60	60	320	180	20	365	5.5	344.1	270 ^d
14	A	c	-1300	125	60	85	320	190	20	365	5.5	343.1	270 ^d
15	B	c	-1300	125	60	70	320	105	20	380	5.5	360.5	292

- ・ O A c は酢酸塩であり、H B A は 4-ヒドロキシ安息香酸塩である。
- ・ 計算された量
- ・ ~2000ppmのKを有する4-ヒドロキシ安息香酸を重合で
使用した。
- ・ 実施例12、13及び14のポリマーは、ガラス繊維とコンパウンディングする前に一緒に混合した。

表2

実施例	金 属	金属含量
3	K	290
5	Mg	275
7	Li	305

L C P のコンパウンディング及び試験バーの成形

特記しない限り、上の実施例におけるL C P組成物と他の成分、例えばガラスとのコンパウンディングは、慣用的な運搬要素、混練又は混合要素を有するゾーン、及びポリマー熔融液からのあり得る揮発物の真空下でのガス抜きを有する低圧ゾーン、運搬要素の第二ゾーン、及びダイを持つ28mmのW e r n e r & P f l e i d e r e r 二軸スクリュウ押出機中で実施した。コンパウンドされたL C P組成物がダイを出た時に、それらを水噴霧によって急冷し、そして慣用的なストランドカッターによってペレットに切った。押出機のバレル及びダイの温度は、そ

れぞれ約290~330℃及び300~320℃に維持した。成形に先立って、ペレットは、窒素バージを有する真空オーブン中で100~130℃で約16時間の間一晚乾燥させた。乾燥されたポリマーペレットは、330~360℃のバレル温度及び27.6~41.3MPaの射出圧力を有する、42g容量のバレル

ルを備えた A r b u r g 成形機又は 1 6 8 g 容量のバレルを備えた H P M 成形機のどちらかで、引張特性を測定するために A S T M D 6 3 8 に従って必要とされるような標準的な試験バーに成形した。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年6月8日

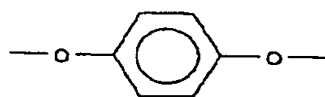
【補正内容】

請求の範囲

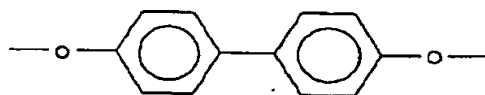
1. 以下の成分：

(a) 15～3,000ppm(重量による)のアルカリ金属又は50～3000ppm(重量による)のマグネシウム若しくはカルシウム[各々のこのような金属は、それがカチオンである塩の形である]、並びに

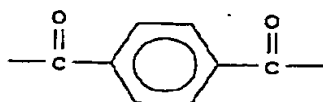
(b) 式



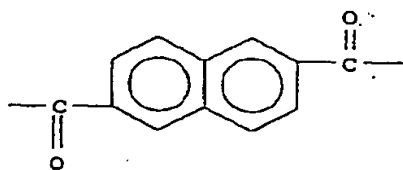
(I),



(II),

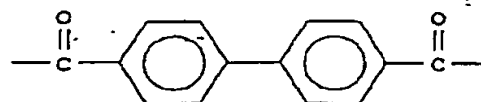


(III),



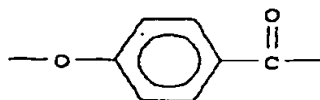
(IVa)

及び



(IVb),

並びに



(V)

の繰り返し単位を含み、

[ここで、

(I) : (I I) のモル比は 6 5 : 3 5 ~ 4 0 : 6 0 であり、

(I I I) : (I V a + I V b) のモル比は 8 5 : 1 5 ~ 5 0 : 5 0 であり、

(I) 及び (I I) の合計対 (I I I) 及び (I V) の合計のモル比は 1 : 1 であり、そして

1 0 0 モルの (I) + (I I) あたり 1 0 0 ~ 6 0 0 モルの (V) が存在する]

の液晶ポリマー

を含む組成物。

2. 繰り返し単位 (I V b) が存在しない、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3. (I) : (I I) のモル比が 6 0 : 4 0 ~ 4 0 : 6 0 あり、(I I I) : (I V a) のモル比が 8 5 : 1 5 ~ 6 0 : 4 0 であり、そして 1 0 0 モルの (I) + (I I) に対して 2 0 0 ~ 4 5 0 モルの (V) が存在する、請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

4. (I V b) 対 (I V a) のモル比が 0 ~ 2 である、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

5. 1 0 0 p p m (重量による) ~ 2 0 0 0 p p m (重量による) の前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが存在する、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

6. 前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが、硫酸塩、重硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物及びカルボン酸塩

から選ばれた塩の形で添加される、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

7. 前記アルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムが、前記液晶ポリマーの重合の前に又は間に添加される、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

8. 前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム及びカリウム金属から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 94/05714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 5	C08G63/60	C08K3/00 C08K5/09 C08L67/02 C09K19/38
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 5 C08K C08L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 6, 7 February 1994, Columbus, Ohio, US; abstract no. 55347, see abstract & JP,A,5 239 197 (POLYPLASTICS K.K. JAPAN) 17 September 1993	1
Y	US,A,5 110 896 (MARION G. WAGGONER ET AL.) 5 May 1992 cited in the application see column 7, line 3 - line 14; claims	1-8
Y	GB,A,2 150 580 (DART INDUSTRIES INC.) 3 July 1985 cited in the application see the whole document	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 September 1994		22.09.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentium 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 94/05714

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 046 052 (CELANESE CORPORATION) 17 February 1982 see claims; tables 1,2 ---	1
A	EP,A,0 337 727 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 18 October 1989 see claims; examples ---	1
A	EP,A,0 407 839 (BAYER AG) 16 January 1991 see claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

International application No.

PCT/US 94/05714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-5239197		NONE	
US-A-5110896	05-05-92	EP-A- 0490346 JP-A- 5097983	17-06-92 20-04-93
GB-A-2150580	03-07-85	AU-B- 572151 AU-A- 2894784 BE-A- 899785 CA-A- 1251879 CH-A- 664365 DE-A- 3443219 FR-A, B 2555592 JP-B- 5032415 JP-A- 60120719 NL-A- 8403066 SE-A- 8406043 US-A- 4742149	05-05-88 06-06-85 17-09-84 28-03-89 29-02-88 24-10-85 31-05-85 17-05-93 28-06-85 17-06-85 31-05-85 03-05-88
EP-A-0046052	17-02-82	CA-A- 1174780 JP-C- 1580953 JP-B- 2004620 JP-A- 57053556 US-A- 4425457 US-A- 4483955	18-09-84 11-10-90 29-01-90 30-03-82 10-01-84 20-11-84
EP-A-0337727	18-10-89	JP-A- 1261417 US-A- 4918154	18-10-89 17-04-90
EP-A-0407839	16-01-91	DE-A- 3923294 JP-A- 3052921 US-A- 5037939	24-01-91 07-03-91 06-08-91